

軽元素水素化物 LiBH₄ の高圧構造変化

中野智志^a、中山敦子^b、菅家康^a、亀卦川卓美^c

^a物質・材料研究機構、^b新潟大超域研究機構、^c物質構造科学研究所

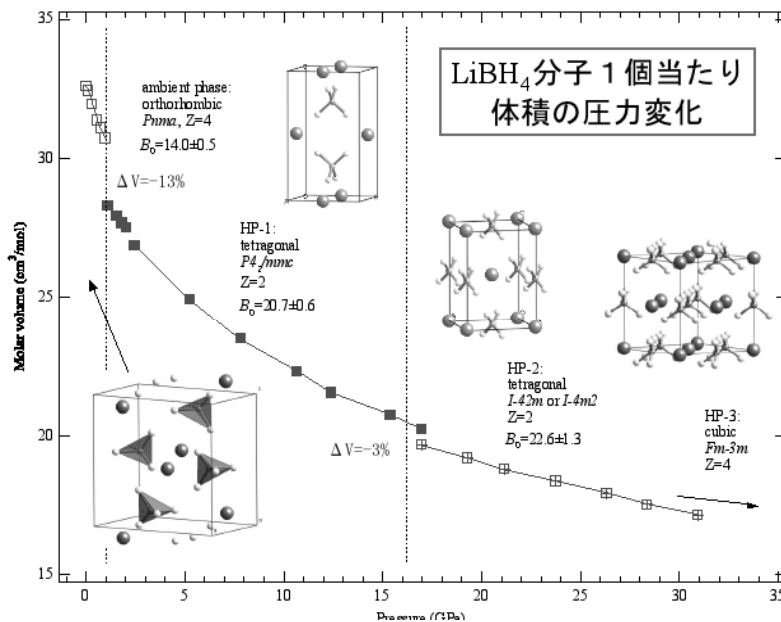
1. はじめに ポロハイドライドやアラネートなどの三元系軽元素水素化物は、重量水素密度の高い新たな水素貯蔵材料として注目が高まっている。この軽元素水素化物のさらなる高密度化とその構造を明らかにすることは、新規高密度水素化物の設計に不可欠である。J-PARC における高圧中性子回折 BL の計画も始動している今、放射光 X 線による粉末回折実験で、軽元素水素化物の高圧挙動をどこまで明らかにすることができるだろうか。私たちは、高圧ビームライン BL-18C で LiBH₄ の高圧その場 X 線回折を行い、新しい高圧相転移を見いだすとともに、約 30 GPa までの高圧相の構造をほぼ明らかにすることができた。

2. 実験方法 LiBH₄ 粉末 (Alfa-Aesar、純度>98%) から、比較的自形の明瞭な結晶を選択し、ダイヤモンド・アンビル・セルに導入した。アンビルのキュレット径は 600-800mm^φ、ガスケットは、厚さ 100-200mm^tにつぶした Inconel 600 ないし Re に、300-400mm^φの穴を開けて用いた。高圧 X 線回折は BL-18C で、20keV の X 線をコリメーターで 100mm^φに絞り、30-60 分の測定を行った。

3. 結果と考察 LiBH₄ は 1.0GPa で高圧相 (HP-1) へ相転移し、回折線の消滅則から正方晶 $P4_2/mmc$ ないし $P-42c$ と指数付けできた。高圧ラマン散乱の結果から、この相転移では[BH₄]イオン四面体は壊れていないと考えられ、その対称性から、HP-1 の構造は $P4_2/mmc$ と決定された。また、1.2 GPa での格子定数は $a = 3.789, c = 6.513 \text{ \AA}$ と計算された。

HP-1 をさらに加圧すると、16 GPa で次の高圧相 (HP-2) へと相転移した。HP-2 は正方晶 $I-42m$ ないし $I-4m2$ で指数付けされ、16.9 GPa での格子定数は $a = 3.600, c = 5.048 \text{ \AA}$ と計算された。構造がそのいずれかであるかは、粉末回折では決定することはできなかった。HP-2 の回折線 200 と 002 は、加圧に伴い徐々に近づき、約 31 GPa でほぼ一本の回折線となった。これは、正方晶が圧力とともに対称性を高め、連続的に立方晶 ($Fm-3m$) となったことを示している (HP-3)。

また、HP-3 は約 50 GPa でさらに相転移を示したが、その構造は現在解析中である。



粉末 X 線回折では、水素位置まで明らかにすることはできないが、高圧 Raman 散乱の情報と組み合わせれば、基本的な構造は明らかにすることができる。本実験の結果、X 線には不得意な軽元素水素化物といえども、回折実験と構造解析が十分可能であることが確認された。

Fig.1 LiBH₄ 分子 1 個当たりの体積の圧力変化と各高圧相の構造